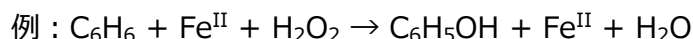


水和鉄による過酸化水素の解離反応：反応経路の自由エネルギー解析

(名大院・情報科学、JST-CREST) ○山本典史、古賀伸明、長岡正隆

序論 溶液中に遊離した遷移金属が触媒する化学反応は、均一触媒系のミニマムな典型例である。たとえば、鉄イオンと過酸化水素の混合溶液である Fenton 試薬は、有機化合物の酸化分解や芳香族炭化水素類のヒドロキシル化反応



を触媒する作用をもつ。この Fenton 反応の具体的機序として、過酸化水素の解離反応



で発生するヒドロキシルラジカル種が酸化剤として作用する機構が提唱されていた。しかし近年、過酸化水素の解離反応



の結果、4 価の高い酸化状態を持つ酸化鉄イオン（フェリルオキシイオン）を発生する機構が新たに提案されている。水溶液中に遊離した鉄イオンは、2 価及び 3 価の酸化状態でのみ安定に存在し得るため、4 価の高い酸化状態を生成するに至る反応過程は興味深い。また、P450 などのヘム酵素による触媒サイクルでは、フェリルオキシ型ヘムが反応中間体としての基軸的役割を担うことから、生物学的見地からも、Fenton 反応の分子機序は興味深い。

本研究では、第一原理分子動力学計算とストリング法 [1] を組み合わせ用いることで、溶媒内 Fenton 反応の理論解析に取り組んでいる。今回の発表では、Fenton 反応によりフェリルオキシイオンが生成する反応経路（最小自由エネルギー経路）について報告する。

方法 溶液内 Fenton 反応のモデルとして、過酸化水素と二価鉄の複合体 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ を水溶液 $(\text{H}_2\text{O})_{32}$ に溶解させた状態を始原系に準備した。ストリング法では、この始原系と生成系 $\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{O}^{2-})+(\text{H}_2\text{O})_{32}$ を繋ぐ経路について、21 個のレプリカによる離散化を行い、各レプリカを内部座標の組（計 20 自由度）により定義した。レプリカ毎に Car-Parrinello 第一原理 MD 法によるサンプリングを行い、反応経路に沿った全自由エネルギーを最小化するようにレプリカを最適化することで、最小自由エネルギー経路を決定した。

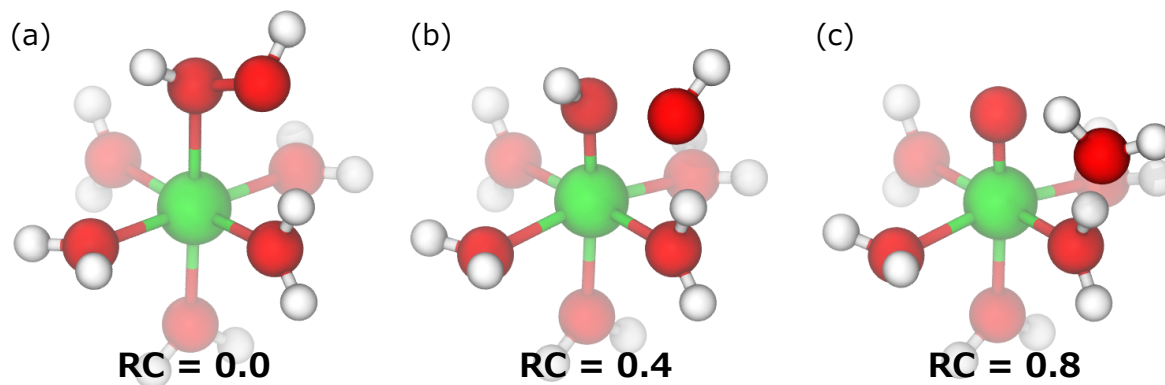


図 1：反応経路に沿った構造変化（RC = Reaction Coordinate）

結果 ストリング法を用いて定めた最小自由エネルギー経路に沿って、構造変化 (図 1)、内部座標変化 (図2a)、スピン密度変化 (図2b)、自由エネルギー変化 (図2c) を解析した。

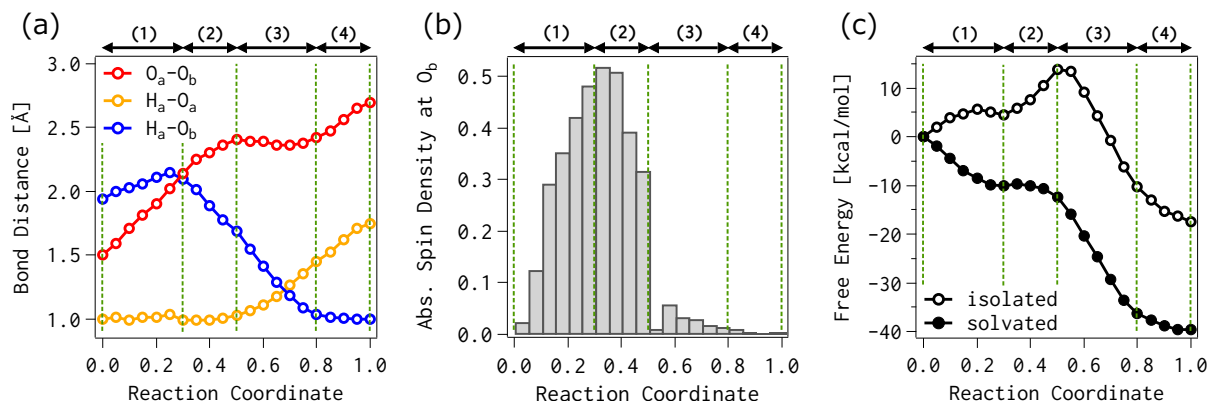


図 2 : 反応経路に沿った内部座標変化・スピン密度変化・自由エネルギー変化

考察 反応経路に沿った分子物性の変化 (図 2) を見ると、挙動の異なる 4 つの素過程に区別できる。つまり、フェリルオキシオンを生成するに至る Fenton 反応の経路は

- (1) O-O 結合解離、(2) 水素結合形成、(3) プロトン移動、(4) 水分子脱離

の各過程を段階的に辿ることが明らかになった (図 3)。

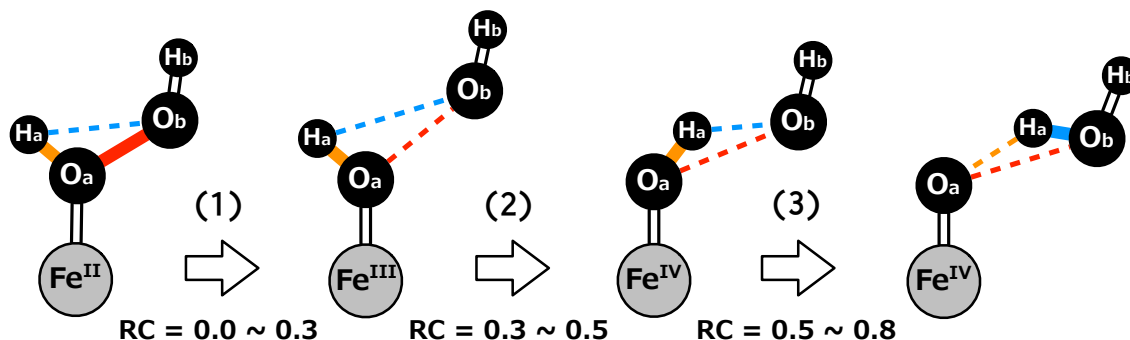
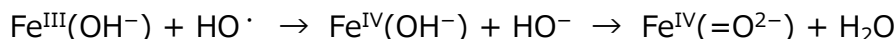


図 3 : フェリルオキシオンの生成過程 (RC = Reaction Coordinate)

この場合、H₂O₂ 結合解離により生成する HO フラグメント上のスピン密度は、水素原子の移動が始まる直前に急減する (図 2b)。このことから、HO フラグメントへの電子移動が先導して起こり、その後、プロトンとしての移動が次のように起こると考えられる：



以上で紹介した溶液内 Fenton 反応の振る舞いは、孤立モデル系 Fe^{II}(H₂O₂)(H₂O)₅ とは著しく異なることも明らかになった。例えば、自由エネルギー変化 (図2c) を比較すると、溶液内反応は経路に沿い円滑に進行する。一方、孤立モデル系では、結合解離や水素原子の移動に伴う 5 ~ 15 kcal mol⁻¹ 程度のエネルギー障壁が現れる。このように Fenton 反応では、溶媒分子の相互作用が反応過程を左右する重要な役割を担うことが明らかになった。

ポスター発表では、溶媒和分子が再配向する様子など、Fenton 反応で観測される様々な興味深い振る舞いについて紹介し、基軸となる分子機序について議論する予定である。